

**ALUMINUM-CONTAINING OILY SUBSTANCE AND ITS PRODUCTION**

**Publication number:** JP10007681

**Publication date:** 1998-01-13

**Inventor:** AOYAMA TAKAMITSU; YAMAMOTO TOSHIHIDE;  
MIMURA HIDEYUKI; OGURI MOTOHIRO; KOIE  
YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

**- International:** **C07C2/30; C07C11/107; C07F5/06; C08F4/60;  
C08F4/69; C07C2/30; C07C11/107; C08F4/69;  
C07C2/00; C07C11/00; C07F5/00; C08F4/00;  
C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; (IPC1-7): C07C2/30;  
C07C11/107; C08F4/69; C07F5/06**

**- European:**

**Application number:** JP19960157968 19960619

**Priority number(s):** JP19960157968 19960619

**Report a data error here**

**Abstract of JP10007681**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aluminum-containing oily substance having a high solubility in aliphatic hydrocarbons and capable of being used as a component for catalysts, and to provide a method for producing the same. **SOLUTION:** This aluminum-containing oily substance is obtained by reacting maleimide with tributylaluminum and/or dibutylaluminum hydride. The substance is dissolved in an aliphatic hydrocarbon in a concentration of  $\geq 2$  mmol/liter converted into the maleimide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7681

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 5/06			C 0 7 F 5/06	Z
// C 0 7 C 2/30		9734-4H	C 0 7 C 2/30	
		9734-4H	11/107	
C 0 8 F 4/69	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-157968	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月19日	(72) 発明者	青山 隆充 三重県四日市市羽津乙129
		(72) 発明者	山本 敏秀 三重県四日市市別名3-5-1
		(72) 発明者	三村 英之 三重県四日市市別名3-5-1
		(72) 発明者	小栗 元宏 三重県四日市市別名6-7-8
		(72) 発明者	鯉江 泰行 三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有油状物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 脂肪族炭化水素に対して高い溶解性を持ち、しかも触媒の構成成分となりうるようなアルミニウム含有油状物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られるアルミニウム含有油状物質であって、マレイミドに換算して2mmol/l以上の濃度で脂肪族炭化水素に溶解することを特徴とするアルミニウム含有油状物質を製造し、用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られるアルミニウム含有油状物質であって、マレイミドに換算して $2\text{mmol/l}$ 以上の濃度で脂肪族炭化水素に溶解することを特徴とするアルミニウム含有油状物質。

【請求項2】トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを、炭化水素溶液中で接触させ、次いで炭化水素を蒸留により除去することを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム含有油状物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られるアルミニウム含有油状物質及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、マレイミドを有機合成原料としてだけでなく、触媒の成分として用いることが知られている。例えば、特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及びマレイミドからなる触媒系により、 $\alpha$ -オレフィンの低重合体を得る方法が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マレイミドは、脂肪族炭化水素に対する溶解性が極めて低いため、高濃度のマレイミド溶液を得ることができないという欠点があった。即ち、マレイミド溶液を用いるには極めて大量の溶液を使用しなければならなかった。従って、特開平8-59732号公報に記載された方法では、マレイミドを溶解させるために大量の溶媒を用いるため溶媒溶剂量が多くなり、触媒溶液の調製装置や反応装置が大きくなったり、また、脂肪族炭化水素溶媒のリサイクル量が多くなったりするという問題があった。

【0004】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、脂肪族炭化水素に対して高い溶解性を持ち、しかも触媒の構成成分となりうるようなアルミニウム含有油状物質及びその製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを炭化水素中で接触させ、次いで炭化水素を蒸留により除去すると、脂肪族炭化水素に高い溶解性をもつアルミニウム含有油状物質が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、トリイソブチルアルミニウ

ム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られるアルミニウム含有油状物質であって、マレイミドに換算して $2\text{mmol/l}$ 以上の濃度で脂肪族炭化水素に溶解することを特徴とするアルミニウム含有油状物質及びその製造方法に関する。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明のアルミニウム含有油状物質は、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られる。即ち、このアルミニウム含有油状物質は、マレイミドがトリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドにより変成された化合物を主成分とし、未反応のトリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドを少量含んでいるものと考えられる。

【0009】このアルミニウム含有油状物質は赤褐色を呈し、また、油状の状態をとっており、脂肪族炭化水素と高い混和性を持っている。従って、このアルミニウム含有油状物質は、脂肪族炭化水素に限りなく溶解することができる。特に、室温（18℃）付近では、原料に用いたマレイミドに換算して $2\text{mmol/l}$ 以上の高い濃度で溶解することができる特性を有している。実施形態、経済性等を考慮すると $2\sim 5000\text{mmol/l}$ が好ましい。 $2\text{mmol/l}$ 未満の場合、マレイミドを溶解させるために大量の溶媒を用いるため溶媒溶剂量が多くなり、触媒溶液の調製装置や反応装置が大きくなったり、溶媒のリサイクル量が多くなり好ましくない。これに対し、原料であるマレイミドの脂肪族炭化水素に対する溶解度（18℃）は $2\text{mmol/l}$ 未満であり、脂肪族炭化水素に対する溶解性は非常に低い。ここでいう脂肪族炭化水素とは、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン等の鎖状又は分岐状の飽和炭化水素類、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の環状の飽和炭化水素類、プテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の不飽和炭化水素類であり、後述のエチレンの三量化反応を行なう際に用いられる溶媒が好適なものとして挙げられる。

【0010】このアルミニウム含有油状物質は、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを、炭化水素溶液中で接触させ、次いで炭化水素を蒸留により除去することにより製造することができる。

【0011】本発明のアルミニウム含有油状物質を製造する際に用いられる炭化水素は、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリドやマレイミドと反応することなく溶解することができれば、特に制限はなく、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロ

ヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等の不飽和脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。これらの炭化水素はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記炭化水素は反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

【0012】このアルミニウム含有油状物質を製造する際の、マレイミドの濃度は炭化水素に溶解することができれば、特に制限されないが、通常、炭化水素1あたり、 $10\mu\text{mol}$ ～ $10\text{mol}$ 、好ましくは $100\mu\text{mol}$ ～ $1\text{mol}$ の濃度で使用される。またトリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドの混合割合は、生成物が完全な油状物質であること、脂肪族炭化水素への溶解性等を考慮すると、マレイミド1モルに対して、トリイソブチルアルミニウムとジイソブチルアルミニウムヒドリドの合計量は通常、1モル当量以上であり、好ましくは1～10モル当量、より好ましくは1～10モル当量である。

【0013】また、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを炭化水素溶液中で接触させて反応させる際の温度は、通常 $-100\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 200^\circ\text{C}$ である。反応時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。また、反応圧力は、炭化水素が液状態を維持できれば特に制限されない。なお、アルミニウム含有油状物質を製造する際のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、製造原料及び炭化水素は十分に乾燥しておくことが好ましい。

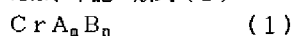
【0014】本発明のアルミニウム含有油状物質は、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを、炭化水素溶液中で接触させて製造されるが、接触方法は特に制限はされない。例えば、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドの炭化水素溶液とマレイミドの炭化水素溶液を混合する等の方法が採られる。また、トリイソブチルアルミニウム及び／又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを、炭化水素溶液中で接触させた後、炭化水素を蒸留により除去する方法は、特に制限はなく、公知の蒸留方法でよい。なお、これらの化合物の混合順序は特に制限はされない。

【0015】このようにして得られたアルミニウム含有油状物質は、原料で用いたマレイミドに換算して $2\text{mmol/l}$ 以上、好ましくは $2\sim 5000\text{mmol/l}$ の高い濃度で脂肪族炭化水素に溶解することができ、高濃度のマレイミド溶液を得ることができる。従って、マレイミドの脂肪族炭化水素溶液は高濃度故に、その溶液量は極めて少量となる。また、このアルミニウム含有油状

物質を触媒の一成分に用いると、後記のように高濃度の触媒溶液が調製でき、しかもその触媒は高活性を有する。従って、多量の脂肪族炭化水素溶液を必要としないため、触媒溶液の調製装置はコンパクトとなり、また脂肪族炭化水素溶媒のリサイクル量が少量で済む。

【0016】次にこのようにして得られたアルミニウム含有油状物質を、触媒の一成分とするエチレンの三量化触媒溶液について説明する。エチレンの三量化触媒溶液は、後記のクロム化合物、アルキル金属化合物、脂肪族炭化水素と、前記のアルミニウム含有油状物質からなる触媒溶液である。

【0017】エチレンの三量化触媒溶液で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(1)



(式中、 $m$ は1～6の整数であり、 $n$ は0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0018】上記一般式(1)において、炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトルイル基等が挙げられる。炭素数6～20のアレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。炭素数1～20の $\beta$ -ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナ

ート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート基、1, 3-ブタンジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1~20の $\beta$ -ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0019】上記一般式(1)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。ヒ素含有化合物としては、特に限定するものではなく、例えばトリアリールヒ素、トリアルキルヒ素等が挙げられる。アンチモン含有化合物は、特に限定するものではなく、例えばトリアリールアンチモン、トリアルキルアンチモン等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルホン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0020】上記一般式(1)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス( $\eta$ -アリル)、二クロム(II)テトラキス( $\eta$ -アリル)、クロム(IV)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(II)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(II)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、クロム(III)トリス( $\eta$ -アリル)、クロム(IV)テトラキス( $\eta$ -アリル)、クロム(II)ジフェニル、クロム(0)ビス(ベンゼン)、クロム(II)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(0)ビス(エチルベンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(I)シクロペンタジエニル(ベンゼン)、クロム(IV)テトラメトキシド、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラプロポキシド、クロム(IV)テトラブトキシド、クロム(IV)テトラヘキシルオキシド、クロム(IV)テトラステアリルオキシド、クロム(IV)テトラフェノキシド、クロム(II)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(II)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネー

ト)、クロム(III)トリス(ブチレート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)ビス(イソオクタネート)、クロム(III)トリス(イソオクタネート)、クロム(III)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(II)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(III)トリス(ラウレート)、クロム(II)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(II)ビス(ステアレート)、クロム(III)トリス(オレエート)、クロム(II)ビス(オレエート)、クロム(III)トリス(ベンゾエート)、クロム(II)ビス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(II)オキザレート、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、クロム(III)トリス(1, 3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(2-メチル-1, 3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(III)トリス(ジメチルアミド)、クロム(III)トリス(ジシクロヘキシルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。

【0021】さらに、トリクロロトリアニリンクロム(III)、ジクロロビス(ピリジン)クロム(II)、ジクロロビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、トリクロロトリピリジンクロム(III)、トリクロロトリス(4-イソプロピルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-フェニルピリジン)クロム(III)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(III)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(III)ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(III)、トリク

ロクロリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)、トリフェニルリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、クロム(III)トリス(アセテート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル(カーシクロペンタジエニル)クロム(III)等が挙げられる。

【0022】これらのうち脂肪族炭化水素に対する溶解性及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及びβ-ジケトナート基を有するクロムβ-ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0023】エチレンの三量化触媒溶液において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ の数であり、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $p + q$ は1~3の数である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンが好適なものとして挙げられる。

【0024】上記一般式(2)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0025】なお、上記一般式(2)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_1R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も含まれる。

【0026】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0027】アルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒の希釈溶液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際アルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は1:0.4~1:1.2、好ましくは1:0.5~1:1.0である。

【0028】これらのアルキル金属化合物のうち、入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】エチレンの三量化触媒溶液に用いられる脂肪族炭化水素は、特に限定するものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の飽和炭化水素類、エチレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等の不飽和炭化水素類が挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いること

も可能である。また、上記エチレンの三量化反応原料は、触媒調製に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

【0030】エチレンの三量化触媒溶液の前記クロム化合物、アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質の割合は、クロム化合物1モルに対して、アルキル金属化合物は通常、1モル当量以上であり、好ましくは3～3,000モル当量、より好ましくは10～2,000モル当量である。また、アルミニウム含有油状物質の使用量は、通常、クロム化合物1モルに対して、アルミニウム含有油状物質を製造する際に用いられたマレイミドに換算して、0.1モル当量以上であり、好ましくは1～500モル当量、より好ましくは3～300モル当量である。また、エチレンの三量化触媒溶液のクロム化合物と脂肪族炭化水素の割合は、特に制限されないが、通常脂肪族炭化水素1 1当たり、クロム化合物が1  $\mu\text{mol}$ ～1  $\text{mol}$ 、好ましくは10  $\mu\text{mol}$ ～100  $\text{mol}$ の濃度である。

【0031】エチレンの三量化触媒溶液は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質を原料として、脂肪族炭化水素中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であるエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量化反応を開始する方法（以下、同時触媒調製法と称する）、又はクロム化合物、アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法（以下、事前触媒調製法と称する）が採られる。具体的には、同時触媒調製法の場合は、（1）クロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、（2）アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、アルミニウム含有油状物質及びエチレンを導入する、（3）クロム化合物、アルミニウム含有油状物質を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、（4）アルミニウム含有油状物質及び反応生成物を含む溶液にクロム化合物及びエチレンを導入する、（5）クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及びエチレンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、事前触媒調製法の場合は、（1）クロム化合物及びアルミニウム含有油状物質を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、（2）アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質を含む溶液にクロム化合物を導入する、（3）アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物及びアルミニウム含有油状物質を導入する、（4）クロム化合物を含む溶液にアルミニウム含有油状物質とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒溶液を製造する

ことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0032】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及びアルミニウム含有油状物質を脂肪族炭化水素中で接触させる際の温度は、通常-100～250℃、好ましくは0～200℃である。触媒溶液の調製時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び脂肪族炭化水素は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0033】上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及び脂肪族炭化水素からなる触媒溶液に、所望に応じてハロゲン化合物を添加し、エチレンの三量化触媒溶液として供される。ハロゲン化合物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0034】エチレンの三量化触媒溶液において使用されるハロゲン化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式（3）



（式中、 $i$ は0～4の整数であり、 $j$ は0～1の整数であり、また $k$ は1～4の整数である。 $\text{R}'$ は水素又は炭素数1～20の炭化水素を表し、 $\text{M}'$ は周期律表第ⅠA、ⅡA、ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA、ⅧA、ⅨA、ⅩA若しくはVB族の元素を表し、 $\text{X}'$ はハロゲン原子を表す）で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

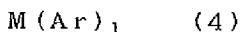
【0035】一般式（3）のハロゲン化合物としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプタクロリド、オクタクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルプロミド、プロピルプロミド、ブチルプロミド、アミルプロミド、ヘキシルプロミド、エチルヘキシルプロミド、ノニルプロミド、セチルプロミド、ジプロモメタン、ジクロロエタン、ジプロモエタン、ジクロロブテン、シクロヘキシルプロミド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ヨウ化スズ、三塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、ジ

イソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、メチルジクロロシラン、トリブチルチンクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチンクロリド、ジフェニルチンジクロリド、フェニルチントリクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易さや経済性の面から塩素化合物が好ましく用いられ、より好ましくはジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化第二スズ、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用いられる。これらのハロゲン化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0036】ハロゲン化合物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質および脂肪族炭化水素からなるエチレンの三量化触媒溶液の調製時に添加してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。また、このハロゲン化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.2～5,000当量であり、好ましくは0.5～2,000当量、より好ましくは1～1,000当量である。

【0037】上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及び脂肪族炭化水素からなるエチレンの三量化触媒溶液に、更に所望に応じてルイス酸を添加し、エチレンの三量化触媒溶液として供される。ルイス酸の共存により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0038】エチレンの三量化触媒溶液において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、1は2～4の整数であり、Mは周期律表第ⅠB、ⅡB又はⅢB族の元素を表し、Arはアリアル基を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0039】一般式(4)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス

(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のハロゲン化合物と混合して用いることも可能である。

【0040】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及び脂肪族炭化水素からなるエチレンの三量化触媒溶液の調製時に添加してもよいし、また、エチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。また、このルイス酸の使用量は、反応活性、経済性等を考慮すると、クロム化合物1モルに対して0.1～2,000当量であり、好ましくは0.5～1,500当量、より好ましくは1～1,000当量である。

【0041】クロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及び脂肪族炭化水素からなるエチレンの三量化触媒溶液を用いてエチレンを三量化する反応において、さらに所望に応じて酸素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びリン含有有機化合物からなる群より選ばれる一種以上のヘテロ元素含有有機化合物が反応系に添加される。

【0042】上記の酸素含有有機化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸等のカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル等のカルボン酸エステル類、コハク酸無水物、フタル酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物等のカルボン酸無水物類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン等のエーテル類、フラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン等のフラン類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、フェノール等のアルコール類が挙げられる。硫黄含有化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、メルカプタン、チオフェノール等のチオール類、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ドデシル等のス



ルホン酸エステル類、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジシクロヘキシルスルフィド、ジフェニルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のスルフィド類、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド等のジスルフィド類、チオフェン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2,3-ジメチルチオフェン、2-エチルチオフェン、ベンゾチオフェン等のチオフェン類が挙げられる。リン含有化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のホスフィン類、トリフェニルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリエチルホスファイト等のホスファイト類、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のホスフェート類が挙げられる。

【0043】これらのうち安定性の面から、エーテル類、チオフェン類が好ましく用いられ、より好ましくは1,2-ジメトキシエタン、チオフェンが用いられる。また、上記ヘテロ元素含有有機化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0044】ヘテロ元素含有有機化合物の添加時期は、特に制限するものではないが、エチレンの三量化触媒溶液の調製時にあらかじめ添加しておいてもよいし、また、エチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。ここで、前記の事前触媒調製法による触媒の調製段階でヘテロ元素含有有機化合物を添加すると触媒活性が著しく低下する場合があります。事前触媒調製法においてはヘテロ元素含有有機化合物の添加はエチレンの三量化反応系に直接添加することが好ましい。また、ヘテロ元素含有有機化合物の使用量は、クロム化合物1モル当たり0.1~100,000当量の割合で反応系に添加することが好ましく、より好ましくは0.5~75,000当量、さらに好ましくは1~50,000当量である。ヘテロ元素含有有機化合物の使用量が仕込み溶液の100,000当量より多い場合は、触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。これらヘテロ元素含有有機化合物をエチレンの三量化反応系に添加すると、C6選択率（生成液体中の炭素数6のオレフィン選択率）が向上する。

【0045】このようにして調製されたエチレンの三量化触媒溶液は、脂肪族炭化水素に易溶性のクロム化合物とアルキル金属化合物、及び脂肪族炭化水素と高い混和性を有する前記のアルミニウム含有油状物質を、脂肪族

炭化水素中で接触させる処理のみで調製することから、高濃度の触媒溶液を容易に得ることができる。特に、室温（18℃）付近では、従来法では調製できなかった脂肪族炭化水素にクロム金属で0.5mmol/l以上の濃度で、しかもアルミニウム含有油状物質が原料で用いたマレイミドに換算して2mmol/l以上の濃度で溶解しているエチレンの三量化触媒溶液を調製することができる。従って、本発明のクロム化合物、アルキル金属化合物、アルミニウム含有油状物質及び脂肪族炭化水素からなるエチレンの三量化触媒溶液は、高濃度故に、取り扱う量が少ないため、触媒調製に要する装置が小さくなり、またハンドリングも非常に簡便となる。さらに、エチレンの三量化触媒溶液は、所望に応じて任意の脂肪族炭化水素で希釈して用いることもできるが、希釈することなくそのまま三量化反応溶液として用いれば触媒溶液当たりの生産性が著しく高くなる効果も有する。

【0046】これに対して、従来法の改良として、脂肪族炭化水素中で混合して得られるクロム化合物、マレイミドとアルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒溶液を一度調製し、その後濃縮処理により、高濃度の触媒溶液を調製することも考えられる。しかし、エチレンの三量化触媒溶液、特にクロム種は非常に不安定であることから、一度調製してから濃縮処理を行うと活性種が変質し、活性劣化が起り、触媒活性が喪失したり、再現性の面で問題となったりして実質的には行うことができない。

【0047】このようにして調製されたエチレンの三量化触媒溶液を用いてエチレンの三量化反応を行なう。エチレンの三量化触媒溶液の使用量は特に制限されないが、通常、三量化反応液1あたり、クロム化合物が0.001μmol~10mol、好ましくは0.01μmol~1molの濃度で使用される。この際に、必要に応じて前記脂肪族炭化水素で希釈して三量化反応に用いてもよい。

【0048】三量化反応の温度は、-100~250℃であるが、好ましくは0~200℃である。反応圧力は、三量化反応系がエチレン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0~3,000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0~300kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒~6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0049】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。三量化反応終了後、反応液に例え

ば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

#### 【0050】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

100mlシュレンク管にマレイミドを233mg (2.4mmol)を秤取り、乾燥トルエン50mlに溶解させ、系内を0℃まで冷却後、1.0mol/lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液7.2mlを加え、室温(18℃)で1時間攪拌した。その後、トルエンを減圧下で留去して赤褐色のアルミニウム含有油状物質を得た。このようにして得られたアルミニウム含有油状物質の溶解性を、表1に示す脂肪酸炭化水素を用いて測定した。結果を表1に示すが、このアルミニウム含有油状物質は脂肪酸炭化水素と高い混和性を持ち、濃度に関係なく高い溶解性を示した。

#### 【0051】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
アルミニウム含有油状物質 アルキルアルミニウム mmol	i-Bu <sub>3</sub> Al 7.2	i-Bu <sub>3</sub> AlH 7.2	Et <sub>3</sub> Al 7.2
マレイミド mmol	2.4	2.4	2.4
炭化水素 ml	トルエン	トルエン	トルエン
外 観	油状 赤褐色	油状 赤褐色	タール状 黒緑色
溶解性試験及びその結果			
シクロヘキサン 3 mmol/L	○	○	×
30 mmol/L	○	○	×
300 mmol/L	○	○	×
3000 mmol/L	○	○	×
ヘプタン 30 mmol/L	○	○	×
デカン 30 mmol/L	○	○	×

溶解性試験方法： 実施例および比較例で合成した反応生成物（アルミニウム含有油状物質）に、所定量の脂肪酸炭化水素を入れて、室温（18℃）付近で約30分混合し、混濁状態を観察した。 評価： ○：均一溶液、×：不溶物が残留  
濃度(mol/L)： 溶解性試験に使用した脂肪酸炭化水素量に対する、反応生成物を合成する際に原料に用いたマレイミドのモル数

【0052】触媒フィード管にシクロヘキサン5ml、前記のアルミニウム含有油状物質/シクロヘキサン溶液1.0ml（原料で用いたマレイミドに換算して30μmol）を入れ、次いで0.01mol/lのクロム（III）トリス（2-エチルヘキサノエート）/シクロヘキサン溶液1.0mlを入れ混合した。この混合液へ0.12mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.5mlと0.02mol/lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液1.0mlの混合物を加えて、エチレンの三量化触媒溶液を調製した。この触媒溶液には、シクロヘキサン中にクロム金属として0.95mmol/l、アルミニウム含有油状物質が原料に用いたマレイミドに換算して、2.9mmol/l溶解していた。

【0053】温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換し

た。シクロヘキサン40mlを溶液に入れた後、触媒溶液をフィード管より圧入して仕込み、攪拌速度を1,000rpmに調整し、反応容器を80℃に加熱した。その後、反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレングスを吹き込みエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0054】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、触媒活性は89.8kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間、触媒溶液当たりの生産性は934g-1-ヘキセン/l-触媒溶液・h、オレフィンの選択率はC4：0.5重量%、C6：87.3重量%、C8：0.4重量%、C1

0; 10.1重量%、C12以上のオレフィン; 1.7重量%であった。

【0055】実施例2

トリイソブチルアルミニウムの代わりに、ジイソブチルアルミニウムヒドリドを用いたこと以外、実施例1と同様にして赤褐色のアルミニウム含有油状物質を合成し、溶解度を測定した。結果を表1に示す。

【0056】実施例1と同様にして、エチレンの三量化触媒溶液を調製し、三量化反応を行った。その結果、触媒活性は $50.9 \text{ kg}^{-1}$ -ヘキセン/ $\text{g-Cr} \cdot \text{時間}$ 、触媒溶液当たりの生産性は $530 \text{ g}^{-1}$ -ヘキセン/ $1$ -触媒溶液 $\cdot \text{h}$ 、オレフィンの選択率はC4; 1.8重量%、C6; 87.7重量%、C8; 1.2重量%、C10; 6.6重量%、C12以上のオレフィン; 2.6重量%であった。

【0057】比較例1

トリイソブチルアルミニウムの代わりに、トリエチルアルミニウムを用いたこと以外、実施例1と同様にしてマレイミドとの反応を行なった。タール状の黒緑色の反応生成物を回収するとともに、反応生成物の溶解度を測定した。結果を表1に示すが、この反応生成物は室温付近では全くの不溶性であった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、トリイソブチルアルミニウム及び/又はジイソブチルアルミニウムヒドリドとマレイミドを反応させて得られるアルミニウム含有油状物質は、高濃度でしかも高活性のエチレンの三量化触媒溶液が調製できるエチレンの三量化触媒溶液の構成成分となりうる。また、アルミニウム含有油状物質を含むエチレンの三量化触媒溶液は、高濃度でしかも高活性に1-ヘキセンを得ることができる。